

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/058657 A1

(51) 国際特許分類: C03C 4/12, 3/145, H01S 3/17

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016651

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-373469

2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP

特願 2003-197802 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY,

LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).

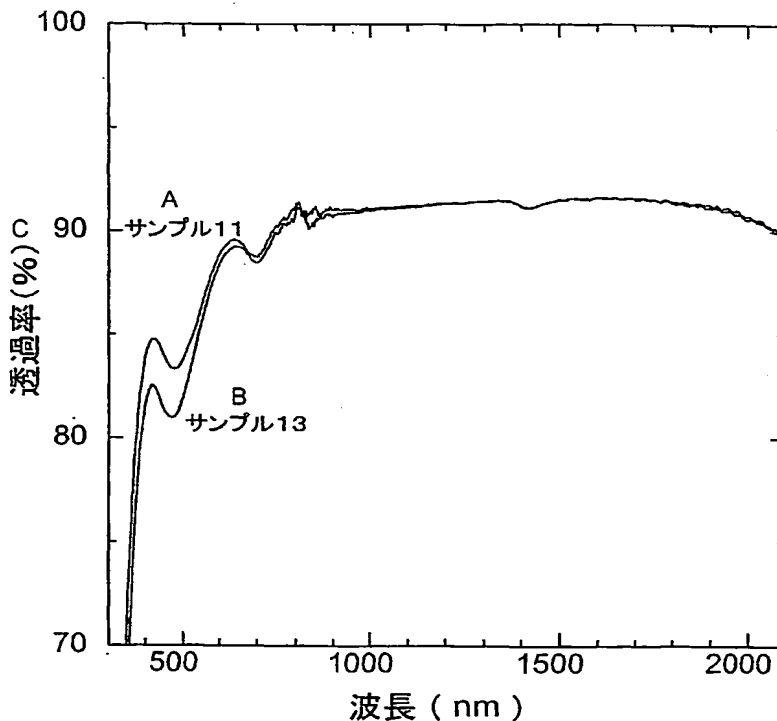
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岸本 正一 (KISHI-MOTO, Shoichi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 坂口 浩一 (SAKAGUCHI, Koichi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 津田 正宏 (TSUDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 中垣 茂樹 (NAKAGAKI, Shigeki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 吉井 成和 (YOSHII, Shigekazu) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪

[続葉有]

(54) Title: GLASS COMPOSITION FLUORESCENT AT INFRARED WAVELENGTHS

(54) 発明の名称: 赤外波長域で蛍光を発するガラス組成物



A...SAMPLE 11  
B...SAMPLE 13  
C...TRANSMITTANCE (%)  
D...WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A glass composition having a light-emitting function and a light-amplifying function over a wide range of wavelengths is disclosed. This glass composition contains a bismuth oxide, an aluminum oxide and a glass network former. The major component of the glass network former is an oxide other than silicon oxides. Bismuth contained in the bismuth oxide acts as the emission species, and emits fluorescence at infrared wavelengths when illuminated with excitation light. The glass network former is preferably  $B_2O_3$  or  $P_2O_5$ . This glass composition may further contain a monovalent or divalent metal oxide.

(57) 要約: 本発明は、広い波長範囲において発光機能や光増幅機能を示すガラス組成物を提供する。このガラス組成物は、ビスマス酸化物、酸化アルミニウム、およびガラス網目形成体を含み、ガラス網目形成体の主成分が酸化シリコン以外の酸化物であり、ビスマス酸化物に含まれるビスマスが発光種として機能し、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を発する。好ましいガラス網目形成体は  $B_2O_3$  または  $P_2O_5$  である。このガラス組成物は、さらに1価または2価の金属の酸化物を含んでいてもよい。

WO 2004/058657 A1



市 中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内  
Osaka (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA, Koichi); 〒530-0047 大阪府 大阪市 北区西天満4丁目3番1号 トモエマリオ  
ンビル7階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 赤外波長域で蛍光を発するガラス組成物

## 技術分野

本発明は、発光体または光増幅媒体として機能しうるガラス組成物に関する。

## 5 背景技術

Nd、Er、Prなどの希土類元素が添加され、赤外域で蛍光を発するガラスが知られている。このガラスを用いたレーザ発光や光増幅は、1990年代を中心に研究された。このガラスの発光は希土類イオンにおける4f電子の輻射遷移によって生じる。4f電子は外殻電子により  
10 遮蔽されているため、発光が得られる波長域は狭い。このため、増幅できる光の波長やレーザ発振が可能な波長の範囲が制限される。

これを考慮し、特開平11-317561号公報および特開2001-213636号公報は、多量（例えば20モル%以上）の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と発光元素としてのErとを含み、利用できる波長範囲が80nm以上であるガラス組成物を開示している。しかし、発光種がErであるため、波長範囲の拡張は100nm程度が限度である。また、ガラス組成物の屈折率が約2と高いため、光通信で用いられる石英ガラス製光ファイバと接続すると界面での反射による問題が生じやすい。

特開平6-296058号公報、特開2000-53442号公報および特開2000-302477号公報は、発光元素としてCrまたはNiを含有し、発光の波長幅が広いガラス組成物を開示している。Crを発光元素とするガラス組成物における主成分は $\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、ガラス網目形成体は少量（20モル%以下）に制限されている。このため、このガラス組成物は融解時や成形時に失透しやすい。Niを発光元素と

するガラス組成物には、 $Ni^{+}$ イオン、 $Ni^{2+}$ イオンを含む微細結晶、6配位構造をとるNiイオンの少なくとも1つを含有させることが必要であり、同時に金属Niの微粒子が析出する。このため、このガラス組成物も失透しやすい。

5 特開平11-29334号公報は、Biをドープした石英ガラスを開示している。このガラス組成物では、Biがゼオライト中にクラスタ化されており、発光の波長幅が広がっている。しかし、この石英ガラスでは、Biがクラスタ化して互いに極めて近接しているため、近接するBi間で失活が起こりやすく、光増幅の効率が低い。この石英ガラスはゾルゲル法を用いて作製されるため、乾燥時の収縮や焼結時のクラックの発生が大型のガラスまたは光ファイバの量産に際して問題となる。

特開2002-252397号公報は、 $Bi_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系の石英ガラスを用いた光ファイバ増幅器を開示している。これを用いれば、 $0.8\mu m$ 帯の半導体レーザを励起光源として、 $1.3\mu m$ 帯の光増幅を行うことができる。この増幅器は、石英ガラス系の光ファイバとの整合性に優れている。しかし、この石英ガラスは $1750^{\circ}C$ 以上で熔融する必要があって屈伏点も $1000^{\circ}C$ 以上に達する。このため、光ファイバの製造は容易ではなく、製造したとしても透過率が低くなる。

#### 10 発明の開示

20 本発明の目的は、赤外波長域、特に光通信に用いられる広い波長範囲において、発光機能や光増幅機能を示す新たなガラス組成物を提供することにある。

本発明によるガラス組成物は、ビスマス酸化物、酸化アルミニウム、およびガラス網目形成体を含み、ガラス網目形成体の主成分が酸化シリコン以外の酸化物であり、ビスマス酸化物に含まれるビスマスが発光種として機能し、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を発することを特

徴とする。

本明細書において、主成分とは、含有率が最も高い成分をいう。

本発明によれば、赤外域の広い波長範囲で蛍光を発し、石英ガラスよりも低温で熔融するガラス組成物を提供できる。

#### 5 図面の簡単な説明

図1は、光増幅特性評価用光学系として用いた、本発明の光増幅装置の一例を示す図である。

図2は、光増幅特性評価用光学系における1100nm帯用光検出系を示す図である。

10 図3は、光増幅特性評価用光学系における1300nm帯用光検出系を示す図である。

図4は、光ファイバの光増幅特性評価用光学系として用いた、本発明の光増幅装置の別の例を示す図である。

図5は、本発明のガラス組成物の光透過スペクトルの一例を示す図である。  
15

図6は、本発明のガラス組成物の光吸収ピークの半値幅の測定例を示す図である。

図7は、本発明のガラス組成物による蛍光スペクトルの一例を示す図である。

20 図8は、本発明のガラス組成物の光透過スペクトルの別の一例を示す図である。

図9は、本発明のガラス組成物による蛍光スペクトルの別の一例を示す図である。

図10は、本発明のガラス組成物の光増幅特性の一例を示す図である。

#### 25 発明を実施するための最良の形態

以下、組成を示す%はすべてモル%である。

本発明のガラス組成物は、ビスマス酸化物、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、およびガラス網目形成体を必須成分として含有する。 $Al_2O_3$  は、ガラス網目形成体として分類するにはガラス網目形成能が不足している。代表的なガラス網目形成体は酸化シリコンであるが、本発明では、

5 酸化シリコン以外の酸化物がガラス網目形成体の主成分となる。この主成分は、例えば酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ )、五酸化リン ( $P_2O_5$ )、酸化ゲルマニウム ( $GeO_2$ ) または二酸化テルル ( $TeO_2$ ) であり、好ましくは  $B_2O_3$  または  $P_2O_5$  である。このガラス組成物は、 $750^\circ C$  以下の屈伏点を有しうる。

10 本発明のガラス組成物は、 $400\text{ nm}$  から  $900\text{ nm}$ 、好ましくは  $400\text{ nm}$  から  $850\text{ nm}$  の波長範囲、に光吸収ピークを有することが好ましい。光吸収ピークは、例えば、 $400\text{ nm}$  から  $550\text{ nm}$  の波長範囲および  $650\text{ nm}$  から  $750\text{ nm}$  の波長範囲から選ばれる少なくとも一方、好ましくは両方の波長範囲に存在するとよい。 $750\text{ nm}$  から  $900\text{ nm}$  の波長範囲に光吸収ピークが存在してもよい。

本発明のガラス組成物に  $400\text{ nm}$  から  $900\text{ nm}$  の波長範囲にある励起光が照射されたときに、発せられる蛍光の強度が最大となる波長は、例えば  $900\text{ nm}$  から  $1600\text{ nm}$ 、好ましくは  $1000\text{ nm}$  から  $1600\text{ nm}$ 、より好ましくは  $1000\text{ nm}$  から  $1400\text{ nm}$  の範囲にある。

20 本発明によれば、この蛍光の波長に対する半値幅を、少なくとも  $150\text{ nm}$ 、例えば  $150\text{ nm}$  以上  $400\text{ nm}$  以下にまで広げることができる。この広い半値幅には、少なくとも発光種がビスマスの陽イオンであることが寄与している。本発明のガラス組成物は、励起光の照射により、波長範囲  $900\text{ nm}$  から  $1600\text{ nm}$  の少なくとも一部で増幅利得を提供  
25 する光増幅媒体とすることもできる。

本発明のガラス組成物は、1 価または 2 価の金属の酸化物をさらに含

むことが好ましい。この酸化物はガラス化を容易にする。2価の金属の酸化物は、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ および $ZnO$ から選ばれる少なくとも1種が好適である。1価の金属の酸化物は、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ から選ばれる少なくとも1種が好適である。 $MgO$ および $Li_2O$ は好ましい成分であり、ガラス組成物はこの2つの酸化物の少なくとも一方を含有することが好ましい。1価または2価の金属の酸化物の含有率は3～40%が適当である。

本発明のガラス組成物において、 $Bi_2O_3$ に換算したビスマス酸化物の含有率は0.01～15%、特に0.01～5%が好ましい。酸化アルミニウムの含有率は5～30%が好ましい。ガラス網目形成体の主成分の含有率は30～90%が好ましい。

本発明のガラス組成物の好ましい組成を以下に例示する。

第1の例は、ガラス網目形成体の主成分として $B_2O_3$ を含む組成である。この組成は、 $B_2O_3$ : 30～90%、 $Al_2O_3$ : 5～30%、 $Li_2O$ : 0～30%、 $Na_2O$ : 0～15%、 $K_2O$ : 0～5%、 $MgO$ : 0～40%、 $CaO$ : 0～30%、 $SrO$ : 0～5%、 $BaO$ : 0～5%、 $ZnO$ : 0～25%、 $TiO_2$ : 0～10%、 $ZrO_2$ : 0～5%で示される成分を含み、 $MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$ が3～40%の範囲にあり、かつ、0.01～15%の $Bi_2O_3$ に換算したビスマス酸化物を含む。

第2の例は、ガラス網目形成体の主成分として $P_2O_5$ を含む組成である。この組成は、 $P_2O_5$ : 50～80%、 $Al_2O_3$ : 5～30%、 $Li_2O$ : 0～30%、 $Na_2O$ : 0～15%、 $K_2O$ : 0～5%、 $MgO$ : 0～40%、 $CaO$ : 0～30%、 $SrO$ : 0～15%、 $BaO$ : 0～15%、 $ZnO$ : 0～15%、 $TiO_2$ : 0～10%、 $ZrO_2$ : 0～5%、 $SiO_2$ : 0～20%で示される成分を含み、 $MgO + CaO + SrO$

+ BaO + ZnO + Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O が 3 ~ 40 % の範囲にあり、かつ、0.01 ~ 15 % の Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に換算したビスマス酸化物を含む。この例における SrO および BaO の含有率は 0 ~ 5 % がより好ましい。

- 5 ガラス組成物の原材料における塩類、例えば炭酸塩、アンモニウム塩の比率が高くなると、熔融の際に原材料が激しく発泡することがある。激しい発泡が生じるとガラスの清澄に好ましくない。ガラス網目形成体の主成分として P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むガラス組成物の原材料にはアンモニウム塩が用いられることが多く、この原材料ではアンモニウム塩の比率が高くなる。この場合は、特に、予めアンモニウム塩を分解してから原材料を熔融することが好ましい。
- 10

このように、本発明のガラス組成物を製造する際には、ガラス組成物の原材料を熔融する熔融工程と、熔融した原材料を冷却する工程とを含み、アンモニウム塩を含み、上記原材料の少なくとも一部となる第 1 材料を、少なくとも上記アンモニウム塩が分解する温度に保持する熱処理工程を、上記熔融工程の前にさらに含む製造方法によることが好ましい。

15

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の原料となるリン含有アンモニウム塩としては、例えばリン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムが挙げられる。上記第 1 材料には、上記アンモニウム塩とともに、その他の塩類、例えば炭酸塩を含ませてもよい。酸化物である原料は熱処理の必要がないため、第 1 材料とは別の第 2 材料として調合してもよい。上記熱処理工程では、アンモニウム塩を含む材料を 300 °C 以上、例えば 500 ~ 1100 °C で、アンモニウム塩の分解に足りる間、熱処理することが好ましい。熔融工程における加熱温度は、熱処理工程における

20

25 処理温度以上、例えば 1250 ~ 1500 °C である。

アンモニウム塩の分解によりビスマスが還元されると、ガラス組成物



の発光機能が低下する。このため、ビスマス酸化物の原料は第1材料とは別の第2材料に含ませるとよい。上記製造方法は、ビスマス酸化物の原料またはビスマス酸化物そのものを含む第2材料と第1材料とを混合する工程を、上記熱処理工程の後であって上記熔融工程の前にさらに含む方法とすることが好ましい。

ビスマスの還元防止のために、ガラスの原材料の一部を硫酸塩または硝酸塩としてもよい。ビスマス酸化物の原料またはビスマス酸化物は、硫酸塩および硝酸塩から選ばれる少なくとも一方とともに熔融することが好ましい。

以下、本発明のガラス組成物の具体的な実施形態についての特性の評価方法を説明する。

(光透過スペクトル)

試料ガラスを切断し、 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times$  厚さ  $3\text{ mm}$  の平行平板になるように表面を鏡面研磨し、板状試料を作製した。市販の分光光度計を用い、板状試料の光透過スペクトルを波長  $290 \sim 2500\text{ nm}$  の範囲で測定した。この光透過スペクトルの波長  $400 \sim 550\text{ nm}$ 、 $650 \sim 750\text{ nm}$  のそれぞれの範囲に光吸収ピークが現れているかどうかを確認した。

光吸収スペクトルの半値幅は、以下のようにして求めた。まず、光透過スペクトルをモル吸光係数に換算して（即ちビスマス酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に換算し、この  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を  $1\%$  含み、光路長が  $1\text{ cm}$  であるときの吸光係数に換算して）、光吸収スペクトルを作成した。この光吸収スペクトルにおけるピークの両側のテールに共通接線を引いてそれをベースラインとした。このベースラインと平行でかつピークに接するように引いたトップラインを引き、さらに、このトップラインとベースラインとを2分割するこれらラインに平行なミドルラインを引いた。そして、この

ミドルラインとスペクトルとの2つの交点の波長差を半値幅とした。

光透過スペクトルには、所定の波長範囲に、トップラインとベースラインとの差が $0.01\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 以上となる光吸収ピークが存在することが好ましい。

#### 5 (蛍光スペクトル)

蛍光スペクトルは上記と同じ板状試料を用い、市販の分光蛍光光度計により測定した。所定の波長を有する各励起光について、蛍光の発光の波長は $800\text{ nm}\sim 1600\text{ nm}$ の範囲について測定した。なお、測定時の試料温度は室温とした。

10 測定された蛍光スペクトルに現れた発光ピーク波長、および発光強度がピーク値の半分以上になる波長幅(発光半値幅)、および発光ピーク波長における発光強度を求めた。発光強度は任意単位であるが、試料形状および測定時の試料の設置位置を同一としているため、その比較は可能である。発光半値幅は、光吸収ピークの半値幅と同様の方法で求めた。

#### 15 (蛍光寿命)

蛍光寿命も上記と同じ板状試料を用いて分光蛍光光度計により測定した。所定波長のパルス光によって励起したときの発光の時間的減衰を測定した。この測定は励起波長に応じた所定波長、例えば励起波長 $500\text{ nm}$ に対しては $1140\text{ nm}$ で行った。こうして得た減衰曲線に対し、

20 指数関数をフィッティングすることにより、蛍光寿命を算出した。

#### (光増幅特性)

図1に示す測定装置を用いて光増幅特性を測定した。光増幅のエネルギー源となる励起光の波長は $532\text{ nm}$ 、増幅すべき信号光の波長は $1064\text{ nm}$ および $1314\text{ nm}$ の2種類とした。この装置では、励起光と信号光とが試料ガラス中で空間的に重なり、試料ガラスを透過した信号光が増幅される。

波長 532 nm の励起光 20 の光源 26 には、半導体レーザ (LD) 励起 Nd-YAG 緑色レーザからの連続光を用いた。励起光 20 は、焦点距離 300 mm の凸レンズ 52 で集光し、試料ガラス 10 の厚み方向中央部に、焦点位置 62 がくるようにレンズ 52 の位置などを調整した。

5 一方、信号光 30 は、波長が 1064 nm の場合には、励起光源 26 とは別の半導体レーザ励起 Nd-YAG レーザ 36 を光源とし、パルス幅数 ns のパルス光とした。波長が 1314 nm の場合、信号光 30 は、その波長の半導体レーザ 36 からの連続光とした。信号光 30 は、励起光 20 とは逆方向から試料ガラス 10 に入射させ、焦点距離 500 mm  
10 または 1000 mm の凸レンズ 54 で集光して、試料ガラス 10 の厚み方向中央部に、焦点位置 62 がくるようにレンズ 54 の位置などを調整した。レンズ 52 とレンズ 54 との焦点距離の組み合わせは、信号光ビームの通過する空間が、励起光ビームの通過する空間内に、十分含まれるように選択した。

15 信号光 30 と励起光 20 の合波・分波は、波長選択性反射鏡 72, 74 を用いて行った。これらの反射鏡 72, 74 は、励起光 20 は通過するが信号光 30 は反射するように構成した。

信号光の波長が 1064 nm の場合は、信号光の反射鏡として、通常の透明な板ガラスを用いた。透明な板ガラスの場合、表面で数%の反射  
20 が生じる。光源 (Nd-YAG レーザ) 36 から出た波長 1064 nm の信号光 30 は、反射鏡 74 で一部が反射され、試料ガラス 10 中に入射され、これを透過した信号光 32、すなわち増幅された信号光 32 は反射鏡 72 でその一部が反射され、レンズ 56 を介して光検出系 80 に導かれる。

25 2 枚の反射鏡 72, 74 における波長 1064 nm の光の反射率は高くないが、信号光 30 はパルス光であり、その尖頭値が非常に大きい

ため(レーザの出射位置でメガワットクラス)、測定は容易である。なお、  
励起光 20 は、反射鏡 72 をほとんど損失なく通過して、試料ガラス 1  
0 に達する。試料ガラスでの光増幅に寄与しなかった励起光 22 は、反  
射鏡 74 に達するが、この反射鏡での反射量はわずかであるので、信号  
5 光源 36 に悪影響を与えることはない。

信号光の波長が 1064 nm の場合における、光検出系 80 の詳細を  
図 2 に示す。遮光カバー 88 で覆った光検出系 80 に導かれた信号光 3  
2 を、可視光カットフィルタ 82 に通し、さらに波長 1064 nm の光  
のみ通過する干渉フィルタ 84 を通して、信号光成分以外の光を除去す  
10 る。信号光は、光検出器 86 で光信号強度に対応した電気信号に変換さ  
れ、信号ケーブル 92 を通じて、オシロスコープ 90 上に表示される。  
光検出器 86 としては、例えば Si 系フォトダイオードを用いればよい。

信号光の波長が 1314 nm の場合は、反射鏡 72, 74 として、波  
長 1314 nm に対して高反射率をもつ誘電体多層膜ミラーを用いた。  
15 波長 1314 nm の信号光源(LED) 36 から出射された信号光 30 は、  
反射鏡 74 で反射され、試料ガラス 10 中に入射される。増幅された信  
号光 32 は、反射鏡 72 で反射されて光検出系 80 に導かれる。励起光  
20 は、反射鏡 72 をほとんど損失なく通過して、試料ガラス 10 に達  
する。光増幅に寄与しなかった励起光 22 は、反射鏡 74 に達し、わず  
かに反射される。この反射光が信号光源 36 に入射するのを防ぐため、  
波長 532 nm に対して高反射率をもつように構成した誘電体多層膜ミ  
ラー(図示しない)を挿入した。

信号光波長が 1314 nm の場合における、光検出系 80 の詳細を図  
3 に示す。光検出系 80 に導かれた信号光 32 は、焦点距離の長い(例  
25 えば 1000 mm)のレンズ 58 でピンホール 83 付近に集光される。  
ピンホールを通すことで信号光以外の方向に進む成分、すなわち ASE

(Amplified Spontaneous Emission) 光および散乱光成分を除去できる。さらに、分光プリズム 5 5 を通過させることにより、波長 5 3 2 nm の励起光成分を除去し、信号光成分のみを光検出器 8 6 に入射させる。光信号は、それに対応した電気信号に変換され、信号ケーブル 9 2 を通じて、オシロスコープ上に表示される。光検出器 8 6 としては、例えば Ge 系フォトダイオードを使用すればよい。

図 1 に示した光学系では、励起光 2 0 の進行方向と信号光 3 0 の進行方向とが逆向きであるが、これに限らず、例えば両方の光の進行方向を一致させてもよい。試料ガラスの形状を、ブロック状ではなくファイバ状としてもよい。

上述の光学系を用いた光増幅の測定は、以下のようにして行った。

試料ガラス 1 0 を両面が互いに平行となるように鏡面研磨し、ブロック状試料とした。試料ガラスの厚みは、励起光の波長、例えば波長 5 2 3 nm において、透過率が約 9 5 % になる厚みとした。この試料ガラスを図 1 に示した位置にセットし、信号光 3 0 と励起光 2 0 とが、試料ガラス 1 0 の内部でよく重なるように調整を行った。

その後、まず、信号光 3 0 を試料ガラス 1 0 に照射し、試料ガラス 1 0 を透過してきた信号光 3 2 の強度をオシロスコープ 9 0 で測定した。次に、信号光 3 0 の照射を続けたまま、励起光 2 0 を試料ガラス 1 0 に照射し、同様に信号光 3 2 の強度をオシロスコープ 9 0 で測定した。信号光だけを照射したときの透過信号光の強度と、信号光と励起光とを同時に照射したときの透過信号光の強度とを比較することにより、光増幅現象を確認できる。

#### (光ファイバ増幅実験)

図 4 に示した測定装置を用いて光ファイバ試料の光増幅特性を測定した。光増幅のエネルギー源となる励起光 2 1 の波長は 8 0 8 nm、増幅

すべき信号光 30 の波長は 1314 nm とした。この装置では、励起光 21 と信号光 30 とが試料ファイバコアへの入り口部分となる光ファイバ端 14 付近で空間的に重なり、試料ファイバ 12 を透過してきた信号光 34 が増幅される。

- 5 波長 808 nm の励起光、および波長 1314 nm の信号光の光源 28, 38 にはいずれも半導体レーザからの連続光を用いた。

信号光と励起光の合波・分波は、波長選択反射鏡 76 を用いて行った。この反射鏡 76 は、信号光 30 は通過するが励起光 21 は反射するように構成した。

- 10 光ファイバ 12 から出射した光はレンズ 57 を用いて光検出器 87 に導いた。光路の途中に、信号光を透過し励起光を遮断するフィルタ 81 を挿入し、検出器では信号光のみが検出されるようにした。

- 図 4 に示した光学系では、励起光の進行方向と信号光の進行方向とを一致させたが、これに限らず、例えば両方の光の進行方向を逆方向としてもよい。波長選択反射鏡では、信号光を反射させ、励起光を透過させてもよく、反射鏡以外の手段によって信号光および励起光を光ファイバに入射させてもよい。
- 15

- 上述の光学系を用いた光増幅の測定は以下のようにして行った。試料光ファイバは断面が鏡面になるように切断し、上記の測定装置にセットし、信号光と励起光とが光ファイバのコアに十分に入射するように調整した。
- 20

- その後、まず信号光 30 を試料光ファイバ 12 の端面 14 に照射し、試料光ファイバ 12 を透過してきた信号光 34 の強度をオシロスコープ 90 で測定した。次いで、信号光 30 の照射を続けたまま、励起光 21 を試料光ファイバ 12 に照射し、信号光 34 の強度をオシロスコープ 90 で測定した。信号光だけを照射したときの透過信号光の強度と、信号
- 25

光と励起光とを同時に照射したときの透過信号光の強度とを比較することにより、光増幅現象を確認できる。

図1 および図4、特に図4に示した装置は、評価装置の例示であるとともに、本発明の光増幅装置の構成例でもある。このように、光増幅装置は、本発明のガラス組成物とともに、励起光の光源および信号光の光源を含む。光増幅装置は、図示した構成に限らず、例えば信号光の光源に代えて信号入力用光ファイバを、光検出器に代えて信号出力用光ファイバを、それぞれ配置してもよい。また、励起光と信号光との合波・分波を、ファイバカップラを用いて行ってもよい。このような光増幅装置を用いれば、本発明のガラス組成物に励起光と信号光とを入射させ、この信号光を増幅する信号光の増幅方法を実施できる。

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

#### (実施例1) —ホウ酸系ガラス—

表1に示した各組成となるように、通常用いられる原料である酸化ホウ素、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) などを秤量して原材料バッチを調合した。

三酸化ビスマスの不要な還元防止とガラスの清澄とを目的として、 $\text{MgO}$ 原料の一部として、試薬として市販されている硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) を用いた。また、 $\text{Na}_2\text{O}$ を含む組成では、 $\text{Na}_2\text{O}$ 原料の一部として硫酸ナトリウム (ボウ硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) を用いた。これら硫酸塩の量は、三酸化ビスマスに対するモル比で1/20以上とした。

調合したバッチをアルミナルツボに投入して1400℃の電気炉中で4時間保持し、その後、鉄板上に流し出して冷却した。流し出したガラス融液は10数秒で固化した。このガラスを500℃の電気炉中で30

分保持した後、炉の電源を切り、室温まで徐冷して試料ガラス（サンプル 11～18）とした。

これら試料ガラスについて測定した特性を表 1 に示す。試料ガラスは、いずれも目視観察において赤色ないし赤褐色を示した。いずれの試料ガラスの光透過スペクトルにも波長 400 nm～550 nm および 650～750 nm の範囲に光吸収ピークが存在した。図 5 にサンプル 11 の光透過スペクトルを、図 6 にサンプル 11 の光吸収スペクトルをそれぞれ示す。図 6 に示した波長 490 nm における光吸収ピークの半値幅は 100 nm となる。いずれの試料ガラスにも、30 nm 以上の半値幅を有する光吸収ピークが存在した。

いずれの試料ガラスからも赤外域での蛍光が観測された。図 7 にサンプル 11 の蛍光スペクトルを示す。波長 500 nm、700 nm の各波長の光照射による励起によって波長 900～1400 nm に及ぶ広い発光が得られていることが確認できる。サンプル 11 を含め、いずれの試料ガラスからも 150  $\mu$ m 以上の発光半値幅が得られた。また、いずれの試料ガラスからも 250  $\mu$ s 以上の発光寿命（蛍光寿命）が得られた。

いずれの試料ガラスにおいても、波長 532 nm の励起光により、波長 1064 nm および 1314 nm の信号光が増幅することが確認できた。表 1 に示したように、蛍光スペクトルにおいて発光が最大となる波長は、すべての試料ガラスについて、1064 nm と 1314 nm との間の波長域にある。このような試料ガラスによれば上記波長域の少なくとも一部において光増幅が可能であり、この光増幅は、試料ガラスの広い波長範囲での発光を考慮すると少なくとも 250 nm の範囲で行うことができる。

なお、表 1 には示さないが、これらのガラスの屈伏点はいずれも 750  $^{\circ}$ C 以下であった。



## (比較例 1)

実施例 1 と同様の方法により、表 2 に示した各組成となるようにガラス原料を調合し、試料ガラスを作製した。ただし、サンプル 1 0 3 では、調合したバッチを白金ルツボに投入して 1 4 5 0 °C の電気炉中で 4 時間 5 保持し、その後、鉄板上に流し出して冷却した。このガラスを 5 5 0 °C の電気炉中で 3 0 分保持した後、炉の電源を切り、室温まで徐冷して試料ガラスとした。

これらの試料ガラスを用い、実施例 1 と同様に特性を測定した。結果を表 2 に示す。

- 10 サンプル 1 0 1 および 1 0 2 は、表面につやがなく内部まで完全に失透していた。サンプル 1 0 3 は、一般的なソーダライムガラス組成を有するが、無色透明でその透過スペクトルにも光吸収ピークは観察されず、4 0 0 n m から 8 5 0 n m の波長範囲の光を照射しても赤外域で発光しなかった。

## 15 (実施例 2) —リン酸系ガラス—

本実施例では、3 種類の製造方法 A ~ C を用いてガラス組成物を得た。

## ・製造方法 A (熱処理してから熔融する方法)

- 表 3 に示した各組成となるように、通常の原料であるリン酸二水素アンモニウム、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、  
20 酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、チタニア、ジルコニア、シリカ、酸化亜鉛および三酸化ビスマスなどを秤量して原材料バッチを調合した。リン供給源として、上記アンモニウム塩に代え、その他の塩やリン酸を用いても差し支えない。

- ここでも、M g O 原料の一部として、試薬として市販されている硫酸  
25 マグネシウム (M g · S O<sub>4</sub>) を用いた。また、N a<sub>2</sub>O を含む組成では、N a<sub>2</sub>O 原料の一部として硫酸ナトリウム (ボウ硝 N a<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>) を用い

た。硫酸塩の量は、酸化物換算で0.5モル%とした。

調合したバッチをアルミナルツボに投入して電気炉中で室温から1000℃まで4時間かけて昇温し、さらに1000℃のまま4時間保持した。このゆっくりとした昇温はアルミナルツボの破損の防止に有効である。この昇温とこれに続く加熱の間、バッチに含まれる炭酸塩およびアンモニウム塩が分解される。こうして酸化物以外の塩を予め分解しておく、熔融工程における激しい発泡を防止できる。

熱処理の後、バッチは、そのアルミナルツボに投入したまま1400℃の電気炉に移し、4時間保持して熔融し、その後、鉄板上に流し出して冷却した。流し出したガラス融液は10数秒で固化した。このガラスを電気炉中で600℃、30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで徐冷して試料ガラスとした。

・製造方法B（熱処理したBiを含まないバッチにBi含有バッチを添加し、熔融する方法）

15 用いるガラス原料は方法Aと同じである。ただし、ガラス原材料は三酸化ビスマスおよび硫酸マグネシウムを除く原料からなる第1バッチと、この2つの原料を含む第2バッチとに分け、表3の各組成となるように調合した。ここでも、方法Aと同様、原料の一部は所定量の硫酸塩とした。

20 まず、第1バッチを方法Aと同様に熱処理した。次に、このバッチをアルミナルツボから取り出し、第2バッチとよく混合した。引き続き、混合したバッチをアルミナルツボに投入して1400℃で4時間保持して熔融した。ガラス融液は、その後、方法Aと同様、鉄板上に流し出して冷却し、電気炉を用いて徐冷して試料ガラスとした。この方法によれば、アンモニウム塩の分解に伴うビスマスの還元を防止できる。

・製造方法C（Biを含まないガラスにBiを添加して再熔融する方法）

方法Aと同様のガラス原料を、方法Bと同様、第1バッチ、第2バッチに分けて調合した。

方法Bと同様、第1バッチを上記と同様に熱処理した。引き続き、このバッチを、そのアルミナルツボのまま1400℃の電気炉に移し、25時間保持して熔融し、その後、鉄板上に流し出して固化させた。この固体は泡を含むものの、無色透明のガラスとなった。

このガラスを粉碎し、第2バッチを添加してよく混合し、アルミナルツボに投入し、電気炉中1400℃で4時間保持して熔融した。以降、方法Aと同様、鉄板上に流し出して冷却し、電気炉を用いて徐冷して試料ガラスとした。

この方法によっても、アンモニウム塩の分解に伴うビスマスの還元を防止できる。さらに、この方法によれば、泡、脈理、着色ムラの少ない均質性に優れたガラスが得やすくなる。

方法A～方法Cのいずれかにより、試料ガラスを得た（サンプル21～28）。これら試料ガラスについて測定した特性を表3に示す。ここで、透過率は試料ガラスの表面のフレネル反射損を差し引いた値である。

試料ガラスは、いずれも目視観察において赤色ないし赤褐色を示した。いずれの試料ガラスの光透過スペクトルにも波長400nm～550nmおよび650～750nmの範囲に光吸収ピークが存在した。図8にサンプル21～24の光透過スペクトルを示すが、他のサンプルから同様の特徴を示すスペクトルが得られた。

いずれの試料ガラスからも赤外域での蛍光が観測された。図9にサンプル21の蛍光スペクトルを示す。サンプル21を含め、いずれの試料ガラスからも150μm以上の発光波長幅が得られた。また、いずれの試料ガラスからも、励起光の波長が450nmのときに200μs以上、励起光の波長が700nmのときに300μs以上の発光寿命（蛍光寿

命) が得られた。

いずれの試料ガラスにおいても、波長 532 nm の励起光により、波長 1064 nm および 1314 nm の信号光が増幅することが確認できた。実施例 2 で作製したすべての試料ガラスの発光が最大となる波長も、  
5 1064 nm と 1314 nm との間の波長域にあった。

実施例 2 で作製したいずれの試料ガラスにおいても、半値幅が 30 nm 以上の光吸収ピークが観察された。いずれの試料ガラスにおいても、屈伏点は 750 °C 以下になった。

#### (実施例 3)

10 さらに試料光ファイバを作製して光増幅特性を測定した。試料光ファイバは、サンプル 21 の組成を有するガラスをコアガラスとして、サンプル 24 から  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を除いた組成を有するガラスをクラッドガラスとしてそれぞれ用い、コア径が 50  $\mu\text{m}$  となるように作製した。試料光ファイバは、その断面が鏡面になるように長さ 10 cm に切断して用い  
15 た。

光波長 1314 nm の信号光を入射させながら一定強度の励起光を一定周期でチョッパ (図 4 では図示省略) により断続照射すると、励起光が照射されている間、信号光の強度が増加した。図 10 に、信号光強度の変化をオシロスコープで測定した結果を示す。波長 1314 nm にお  
20 いて、13.0 倍 (11 dB) の増幅利得が得られたことが確認できる。

#### (比較例 2)

実施例 1 と同様の方法により、表 4 に示した各組成となるように、原料を調合し、試料ガラスを作製した。

ただし、比較例 201 では、調合したバッチをアルミナルツボに投入  
25 して 1750 °C で 4 時間保持した。比較例 201 では、ルツボからガラス融液を流し出すことができなかったため、ルツボのまま徐冷し、試料

ガラスを切り出した。試料ガラスは赤色に着色していたが、泡や脈理が非常に多く、波長1000～1600 nmの範囲では光透過率が30%程度しか得られなかった。比較例202では、白色不透明の固化物が得られたが、これはごく一部しか融解していなかった。比較例203では、  
5 融液を流し出した後、冷却中に失透した。

以下、実施例、比較例の結果を参照しつつ、組成限定の理由を説明する。

ビスマス酸化物は、本発明のガラス組成物が発光ないし光増幅を発するための必須成分である。ビスマス酸化物は、三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) または五酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) が好ましい。ビスマス酸化物の含有率が少なすぎると、ビスマス酸化物による赤外域における発光強度が弱くなりすぎてしまう。一方、含有率が高すぎると、光透過スペクトルの450～550 nmの波長範囲に光吸収ピークが現れにくくなり、赤外域での発光強度が低下する。ビスマス酸化物の含有量 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算) は、0.01～5%、さらには0.01～3%、特に0.1～3%が好ましい。  
10  
15

ガラス網目形成体の主成分の好ましい例の一つは  $\text{B}_2\text{O}_3$  である。  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有率が高くなるに従ってガラス組成物はより強く発光するが、同時にガラス融液の粘度が高くなり、90%を超えるとガラス組成物の製造が困難になる。一方、  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有率が低くすぎるとガラス組成物の赤外域の発光強度が低下し、さらには失透が生じやすくなる。  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有率が30%未満ではガラス組成物が得られない。したがって、  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有率は、30～90%が好ましく、34～75%がより好ましく、45～75%が特に好ましい。  
20

25 ガラス網目形成体の主成分として好ましい別の例は  $\text{P}_2\text{O}_5$  である。失透を避け、均質なガラスを得るためには、  $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有率は5.0～8

0%が好ましく、60～75%がより好ましい。

$Al_2O_3$ は、ビスマス酸化物がガラス組成物において赤外発光を呈するために必須の成分である。その含有率が5%未満の場合は、この効果が現れない。一方、 $Al_2O_3$ の含有率が高くなるに従ってガラス組成物の発光強度は強くなるが、含有率が30%を超えるとガラス原材料の溶解性が悪化し、完全に熔解したとしても失透しやすくなる。したがって、 $Al_2O_3$ の含有率は5～30%、さらには10～30%が好ましく、10～25%がより好ましく、5～25%が特に好ましい。

2価金属酸化物 $MO$  ( $MO = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$ ) および1価金属酸化物 $R_2O$  ( $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ ) は、組成物のガラス化のために添加することが好ましい。この観点からは、 $MO + R_2O$ を少なくとも3%添加するとよい。 $MO + R_2O$ の含有率の増加に従ってガラスの均質化は容易になる、一方、 $MO + R_2O$ の含有率が40%を超えると失透が極めて生じやすくなる。したがって、 $RO + M_2O$ の含有量は3～40%、さらには5～35%が好ましく、5～30%がより好ましく、10～30%が特に好ましい。

$MO$ および $R_2O$ の原料の一部として、硫酸塩 ( $MSO_4$ ;  $R_2SO_4$ )、硝酸塩 ( $M(NO_3)_2$ ;  $RNO_3$ ) などの酸化性の高い塩を用いるとよい。熔融中に酸化性の高い化合物が生じ、ビスマスの還元を抑制できるからである。還元性を抑制すると、白金または白金系合金製のルツボなどの熔融容器の侵食も抑制できる。硫酸塩および硝酸塩の量は、モル比で表示して、ビスマス酸化物の1/20以上が好ましい。

$MgO$ は重要なガラス網目修飾体である。 $MgO$ は、原材料バッチの溶解性を高める。しかし、 $MgO$ の含有率が高すぎるとガラス組成物が濃褐色を示し、450～550nmの波長範囲の光吸収ピークが弱くなり、それとともに発光強度が急激に低下する。 $MgO$ の含有率が高すぎ

るとガラス融液の粘度が低下し過ぎて失透が生じやすくなる。MgOの含有率は、0～40%、さらには0.1～35%が好ましく、0.1～30%がより好ましく、0.5～30%が特に好ましい。

CaOは、MgOと同様に原材料バッチの溶解性を高め、ガラスの耐失透性を高める特性ではMgOよりも優れている。しかし、MgOと同様、CaOの含有率が高すぎると、ガラスは濃褐色を示し、発光強度が低下する。このため、CaOの含有率は、0～30%、さらには0～20%が好ましく、0～1.8%がより好ましく、0～10%が特に好ましい。

10 SrOは、MgO、CaOと同様、原材料バッチの溶解性を高める。

SrOは、少量（例えば0.1%以上）であってもガラスの耐失透性を大幅に改善する。しかし、SrOは、ヒスマスによる発光の強度を急激に低下させる作用が強いため、その含有率は0～15%が好ましく、0～5%がより好ましい。

15 BaOも、MgO、CaOと同様、原材料バッチの溶解性を高める。

BaOは、他の2価金属の酸化物よりも屈折率を高める効果が高い。屈折率が高くなるとガラス表面の光沢も強くなるため、赤色ないし赤褐色の発色も強まる。このため、BaOは例えば0.1%以上の範囲で添加するとよい。しかし、BaOは、発光強度を急激に低下させる作用が強いため、その含有率は0～15%が好ましく、0～5%がより好ましい。

20 ZnOもまた原材料バッチの溶解性を高める。ZnOはCaO、SrO、BaOと比較して、ガラスを赤色ないし赤褐色に発色させる効果が高い。ZnOは、MgOと比較して、ガラスの屈折率を高める作用にも優れている。これを考慮して少量（例えば0.1%以上）のZnOを添加してもよい。しかし、MgOと同様、ZnOの含有率が高すぎると、ガラスは濃褐色を示し、発光強度が低下する。ZnOの含有率が高すぎ

ると、ガラスが分相して乳濁し、透明なガラスが得られなくもなる。したがって、 $ZnO$ の含有率は、0～25%、さらには0～15%が好ましく、0～10%がより好ましい。

$Li_2O$ は重要なガラス網目修飾体である。 $Li_2O$ は、熔解温度を低下させて熔解性を高め、ガラスの屈折率を高める。 $Li_2O$ の適量の添加は光吸収を高めて発光強度を高めるため、 $Li_2O$ は0.1%以上添加するとよい。しかし、 $MgO$ と同様、 $Li_2O$ の含有率が高すぎると、ガラスは濃褐色を示し、発光強度が低下する。 $Li_2O$ の含有率がさらに高くなると、ガラス融液の粘度が低下して失透が生じやすくなる。 $Li_2O$ の含有率は、0～30%が好ましく、0～15%がより好ましく、0～12%が特に好ましい。

$Na_2O$ は、熔融温度とともに液相温度を低下させ、ガラスの失透を抑制する。しかし、 $Na_2O$ は、ガラスを濃褐色として発光を弱める作用が強い。したがって、 $Na_2O$ の含有率は、0～15%が好ましく、0～5%がより好ましい。

$K_2O$ は、液相温度を低下させ、ガラスの失透を抑制する。しかし、 $K_2O$ は、少量でもガラスの赤外域での発光を弱める。したがって、 $K_2O$ の含有率は、0～5%が好ましく、0～2%がより好ましい。

$TiO_2$ は、ガラスの屈折率を高め、発光を助ける。 $BaO$ は発光強度を低下させる作用が強いが、 $TiO_2$ は逆に発光強度を高める効果を有する。しかし、 $TiO_2$ にはガラスを乳濁させる作用がある。したがって、 $TiO_2$ の含有率は、0～10%が好ましく、0～5%がより好ましい。

$ZrO_2$ は、 $TiO_2$ と同様、ガラスの屈折率を高め、赤外発光を助ける。しかし、 $ZrO_2$ は、ガラスの結晶化を促し、ガラスの密度を高める作用を有する。したがって、失透および密度の上昇を避けるため、 $Z$



$r\text{O}_2$ の含有率は、0～5%が好ましく、0～3%がより好ましい。

本発明のガラス組成物は、複数種のガラス網目形成体を含んでいてもよく、例えば $\text{SiO}_2$ を含有していても構わない。 $\text{SiO}_2$ の添加は失透の抑制に効果がある。しかし、 $\text{SiO}_2$ の含有率が高すぎると、ガラス融液の粘性が極度に高くなり、組成物の均質化を妨げる。 $\text{SiO}_2$ の含有率は0～20%が好ましい。

本発明のガラス組成物は、上記の成分以外に、屈折率の制御、温度粘性特性の制御、失透の抑制などを目的として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{In}_2\text{O}_3$ を、好ましくは合計で5%以下となるように、含んでいてもよい。

さらに、本発明のガラス組成物は、熔解時の清澄、ヒスマスの還元防止などを目的として、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cl}$ および $\text{F}$ を、好ましくは合計で1%以下となるように、含んでいてもよい。

なお、ガラスの原材料には、微量の不純物として上記以外の成分が混入することもある。しかし、これら不純物の合計の含有率が1%未満であれば、ガラス組成物の物性に及ぶ影響は小さく、実質上問題とならない。

本発明のガラス組成物は、発光機能、光増幅機能の発揮に、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ を必要とせず、これら元素を実質的に含まなくてもよい。ここで、実質的に含まないとは、ガラス中で最も安定な酸化物に換算したときの含有率が1%未満、好ましくは0.1%未満であることをいう。

本発明のガラス組成物は、光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯、および $\text{Nd-YAG}$ レーザの発振波長である1064nmにおいて用いることができる。本発明によれば、これまで

適切な光増幅材料が報告されていなかった1100～1300nmの波長範囲で動作する新たな光増幅媒体を提供できる。本発明のガラス組成物は、少なくともその好ましい形態において、900nmから1400nmにわたる広い蛍光スペクトルを提供できる。これを利用すれば、この広い波長範囲内で動作する光増幅装置を提供できる。

(表1)

組成(mol%)	11	12	13	14	15	16	17	18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.9	22.4	19.9	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	3.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1.0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1.0
MgO	14.9	17.4	19.9	5.0	9.9	5.9	10.9	11.9
CaO	0	0	0	9.9	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	5.0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	1.0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1.0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	1.0
ZnO	0	0	0	0	0	8.0	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MO+R <sub>2</sub> O	14.9	17.4	19.9	14.9	14.9	13.9	14.9	13.9
光吸収ピークの有無								
400～550nm	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
650～750nm	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
蛍光スペクトル 500nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1096	1107	1112	1104	1109	1099	1117	1105
発光半値幅 / nm	200	197	195	199	200	198	195	195
蛍光スペクトル 700nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1080	1087	1094	1085	1091	1082	1097	1086
発光半値幅 / nm	194	190	186	192	192	191	187	188
蛍光寿命								
500nm励起1140nm測定 / μs	304	295	288	270	285	284	291	283
線膨張係数 / 10 <sup>-7</sup> /°C	60	66	68	65	62	65	64	65
ガラス転移点 / °C	644	633	612	598	631	644	609	603
屈伏点 / °C	686	662	646	641	668	691	651	647

(表3)

組成(mol%)	21	22	23	24	25	26	27	28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.0	67.3	67.3	64.8	67.3	69.3	74.3	55.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.3	22.4	22.4	19.9	22.4	16.4	9.7	19.8
Li <sub>2</sub> O	9.9	0.0	0.0	0	0	5	8.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	1	2	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1
MgO	0.5	10.0	10.0	15.0	0.5	1.7	0.9	13.0
CaO	0	0	0	0	9.5	3	0	0.0
SrO	0	0	0	0	0	0	2	0.0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	3.0
TiO <sub>2</sub>	0	0.0	0	0	0	2	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0	0	1	0.0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0.0	3	0
SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	5.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.1	3.0
MO+R <sub>2</sub> O	10.4	10.0	10.0	100	10	10.7	15.9	17.0
ガラスの製法	(B)	(B)	(A)	(B)	(B)	(C)	(A)	(A)
光吸収ピークの有無								
450～550nmの範囲	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
650～750nmの範囲	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
3mm厚試料の透過率(%)								
1000～1600nmの最小値	89	87	80	89	92	85	80	82
蛍光スペクトル 450nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1115	1180	1182	1115	1175	1120	1130	1140
発光半値幅 / nm	236	237	258	236	230	220	240	230
同 700nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1122	1132	1132	1122	1130	1120	1130	1120
発光半値幅 / nm	177	189	198	177	170	180	170	180
同 833nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1204	1253	1263	1204	1250	1240	1250	1240
発光半値幅 / nm	332	323	306	332	300	310	300	310
蛍光寿命 / μs								
450nm励起1140nm測定	320	343	289	320	310	295	275	290
700nm励起1120nm測定	487	493	408	487	450	430	410	420
833nm励起1250nm測定	167	158	142	167	160	150	140	160
屈折率	1.520	1.504	1.513	1.506	1.514	1.518	1.512	1.519
アッペ数	65	71	87	65	70	66	68	69
線膨張係数 / 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>	66	55	56	62	63	68	63	60
ガラス転移点 / °C	528	646	648	605	663	595	638	643
屈伏点 / °C	584	703	702	659	708	649	692	688

(表2)

組成(mol%) \ サンプル	101	102	103
SiO <sub>2</sub>	0	0	70.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.8	44.9	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.8	34.9	2.3
Li <sub>2</sub> O	44.6	10.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	13
K <sub>2</sub> O	0	0	0
MgO	0.5	10.0	6
CaO	0	0	8
SrO	0	0	0
BaO	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3
ガラス	失透	失透	ガラス化
ガラスの色調	-	-	無色透明
光吸収ピーク	-	-	なし

(表4)

組成(mol%) \ サンプル	201	202	203
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	54.9	51.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	44.8	2.0
Li <sub>2</sub> O	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0
MgO	0	0	45.9
CaO	0	0	0
SrO	0	0	0
BaO	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0
ZnO	0	0	0
SiO <sub>2</sub>	97.5	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3
MO+R <sub>2</sub> O	0	0	45.9
ガラスの状態	ガラス化	熔融不能	失透
ガラスの色調	赤	白	黒褐色
光吸収ピーク			
400~550nm	あり	-	-
657~750nm	あり	-	-
3mm厚試料の透過率(%)			
1000~1600nmの最小値	30	-	-

## 請求の範囲

1. ビスマス酸化物、酸化アルミニウム、およびガラス網目形成体を含み、前記ガラス網目形成体の主成分が酸化シリコン以外の酸化物であり、
5. 前記ビスマス酸化物に含まれるビスマスが発光種として機能し、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を発するガラス組成物。
2. ガラス網目形成体の主成分が、五酸化リン、酸化ホウ素、酸化ゲルマニウムまたは二酸化テルルである請求項 1 に記載のガラス組成物。
10. 3. 400 nm から 900 nm の波長範囲に光吸収ピークを有する請求項 1 に記載のガラス組成物。
4. 400 nm から 900 nm の波長範囲にある励起光が照射されたとき
15. 15. 5. 前記蛍光の波長に対する半値幅が少なくとも 15.0 nm である請求項 4 に記載のガラス組成物。
20. 6. 励起光の照射により、900 nm から 1600 nm の波長範囲の少なくとも一部で信号光の増幅利得を提供する請求項 1 に記載のガラス組成物。
25. 7. 1 価または 2 価の金属の酸化物をさらに含む請求項 1 に記載のガラス組成物。

8. 前記2価の金属の酸化物が、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ および $ZnO$ から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載のガラス組成物。

5 9. 前記1価の金属の酸化物が、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載のガラス組成物。

10. 1価または2価の金属の酸化物を3～40モル%の範囲で含む請求項7に記載のガラス組成物。

10

11.  $B_2O_3$ に換算したビスマス酸化物を0.01～15モル%の範囲で含む請求項1に記載のガラス組成物。

12.  $B_2O_3$ に換算したビスマス酸化物を0.01～5モル%の範囲で含む請求項11に記載のガラス組成物。

15

13. 酸化アルミニウムを5～30モル%の範囲で含む請求項1に記載のガラス組成物。

20 14. ガラス網目形成体の主成分を30～90モル%の範囲で含む請求項1に記載のガラス組成物。

15. モル%により表示して、

	$B_2O_3$	30～90
25	$Al_2O_3$	5～30
	$Li_2O$	0～30

	$\text{Na}_2\text{O}$	0 ~ 15
	$\text{K}_2\text{O}$	0 ~ 5
	$\text{MgO}$	0 ~ 40
	$\text{CaO}$	0 ~ 30
5	$\text{SrO}$	0 ~ 5
	$\text{BaO}$	0 ~ 5
	$\text{ZnO}$	0 ~ 25
	$\text{TiO}_2$	0 ~ 10
	$\text{ZrO}_2$	0 ~ 5

10 示される成分を含み、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$   
 が 3 ~ 40 モル% の範囲にあり、かつ、  
 0.01 ~ 15 モル% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に換算したビスマス酸化物を含む請  
 求項 2 に記載のガラス組成物。

15

16. モル%により表示して、

	$\text{P}_2\text{O}_5$	5.0 ~ 8.0
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5 ~ 30
	$\text{Li}_2\text{O}$	0 ~ 30
20	$\text{Na}_2\text{O}$	0 ~ 15
	$\text{K}_2\text{O}$	0 ~ 5
	$\text{MgO}$	0 ~ 40
	$\text{CaO}$	0 ~ 30
	$\text{SrO}$	0 ~ 15
25	$\text{BaO}$	0 ~ 15
	$\text{ZnO}$	0 ~ 15

$\text{TiO}_2$	0 ~ 10
$\text{ZrO}_2$	0 ~ 5
$\text{SiO}_2$	0 ~ 20

で示される成分を含み、

- 5  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  が 3 ~ 40 モル% の範囲にあり、かつ、

0.01 ~ 15 モル% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に換算したビスマス酸化物を含む請求項 2 に記載のガラス組成物。

- 10 17. 請求項 1 に記載のガラス組成物を含む光ファイバ。

18. 請求項 1 に記載のガラス組成物を含む光増幅装置。

19. 請求項 1 に記載されたガラス組成物の製造方法であって、

- 15 前記ガラス組成物の原材料を熔融する熔融工程と、熔融した前記原材料を冷却する工程とを含み、

アンモニウム塩を含み、前記原材料の少なくとも一部となる第 1 材料を、少なくとも前記アンモニウム塩が分解する温度に保持する熱処理工程を、前記熔融工程の前にさらに含むガラス組成物の製造方法。

20

20. ビスマス酸化物の原料またはビスマス酸化物を含む第 2 材料と前記第 1 材料とを混合する工程を、前記熱処理工程の後であって前記熔融工程の前にさらに含む請求項 19 に記載のガラス組成物の製造方法。

- 25 21. 請求項 1 に記載のガラス組成物に励起光と信号光とを入射させ、前記信号光を増幅する信号光の増幅方法。



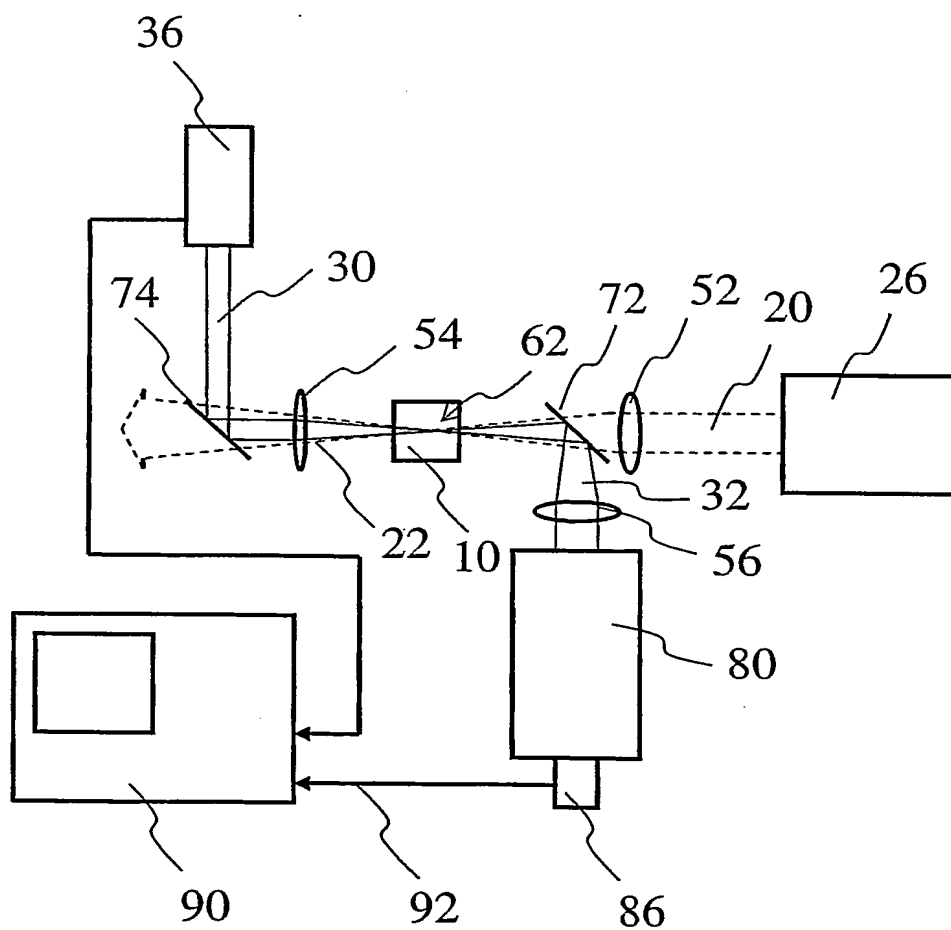


FIG. 1

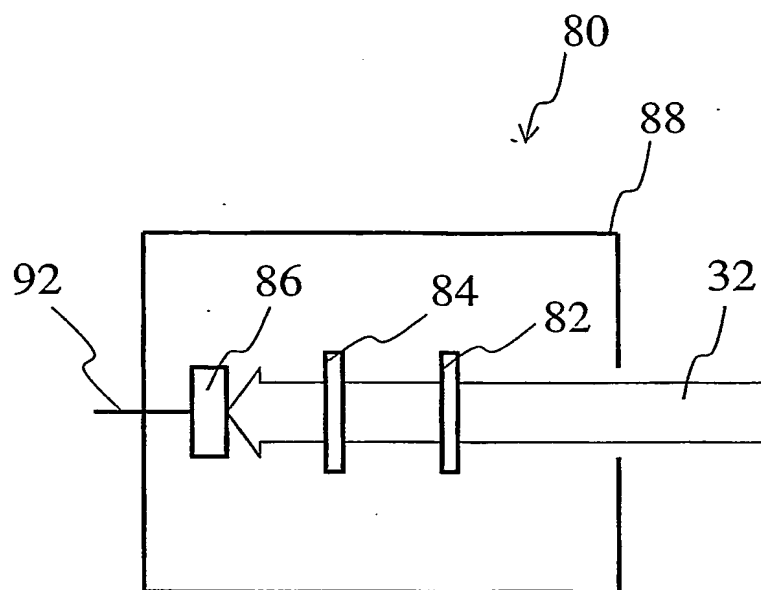


FIG. 2

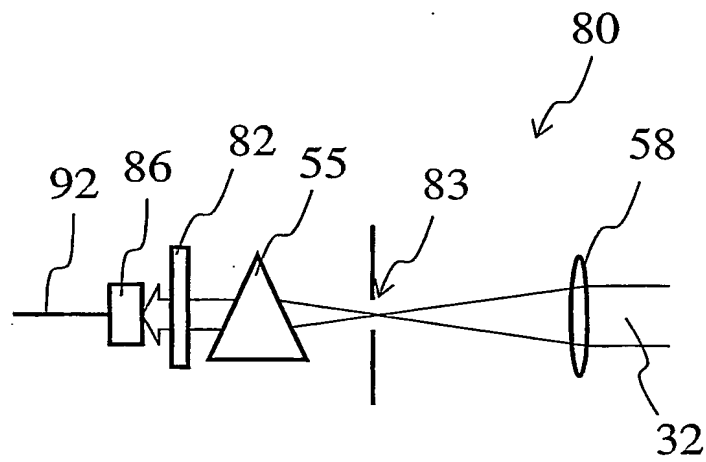


FIG. 3

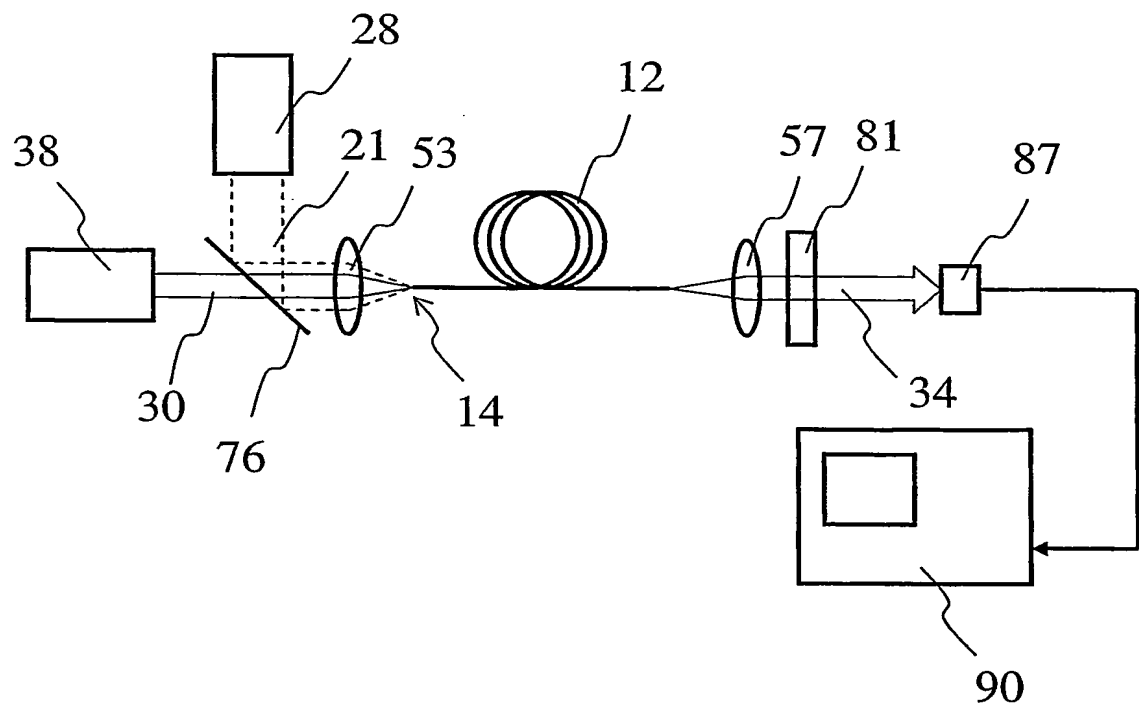


FIG.4

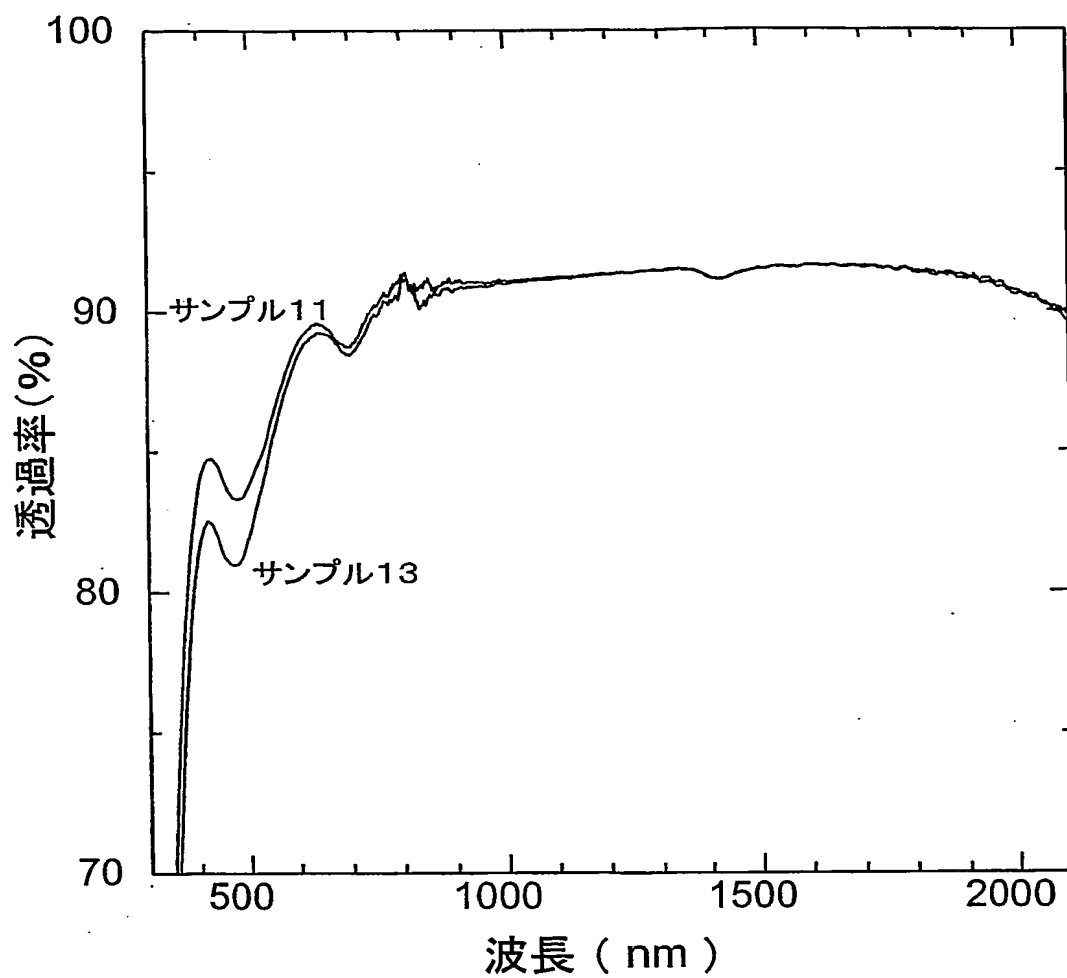


FIG.5

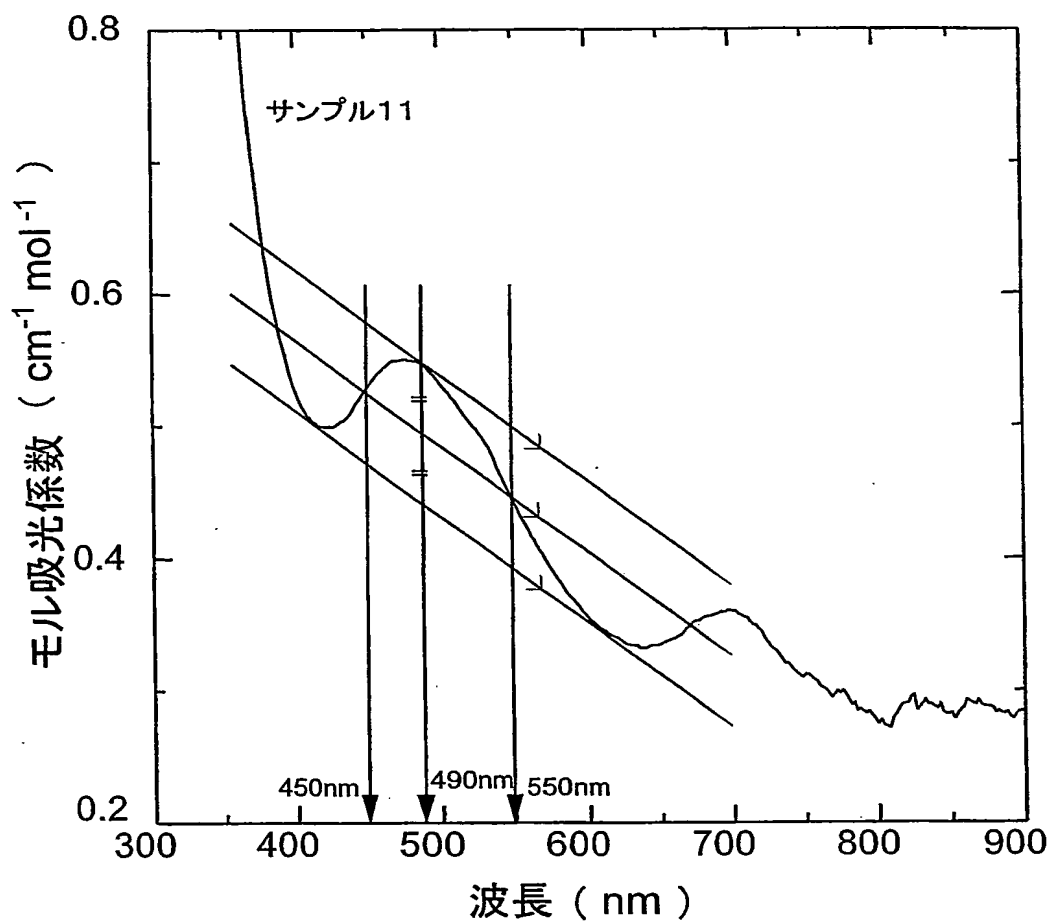


FIG.6

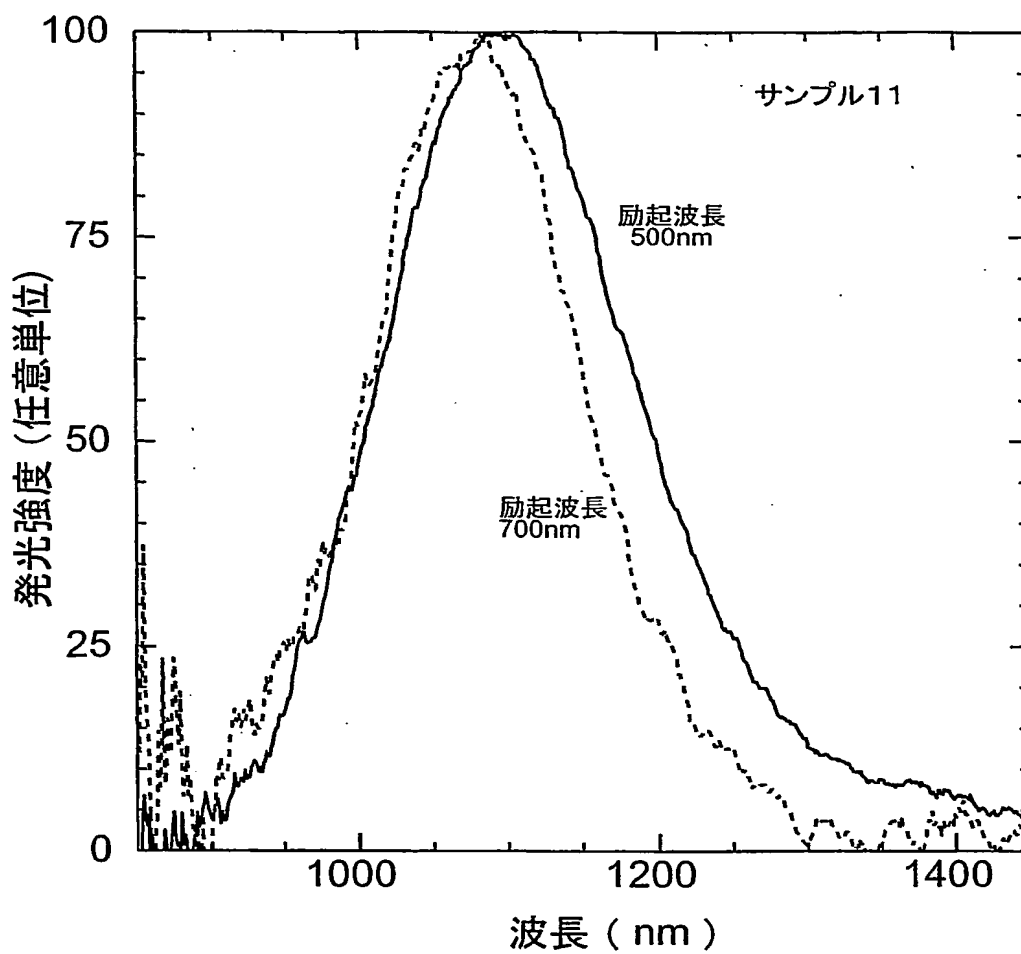


FIG.7

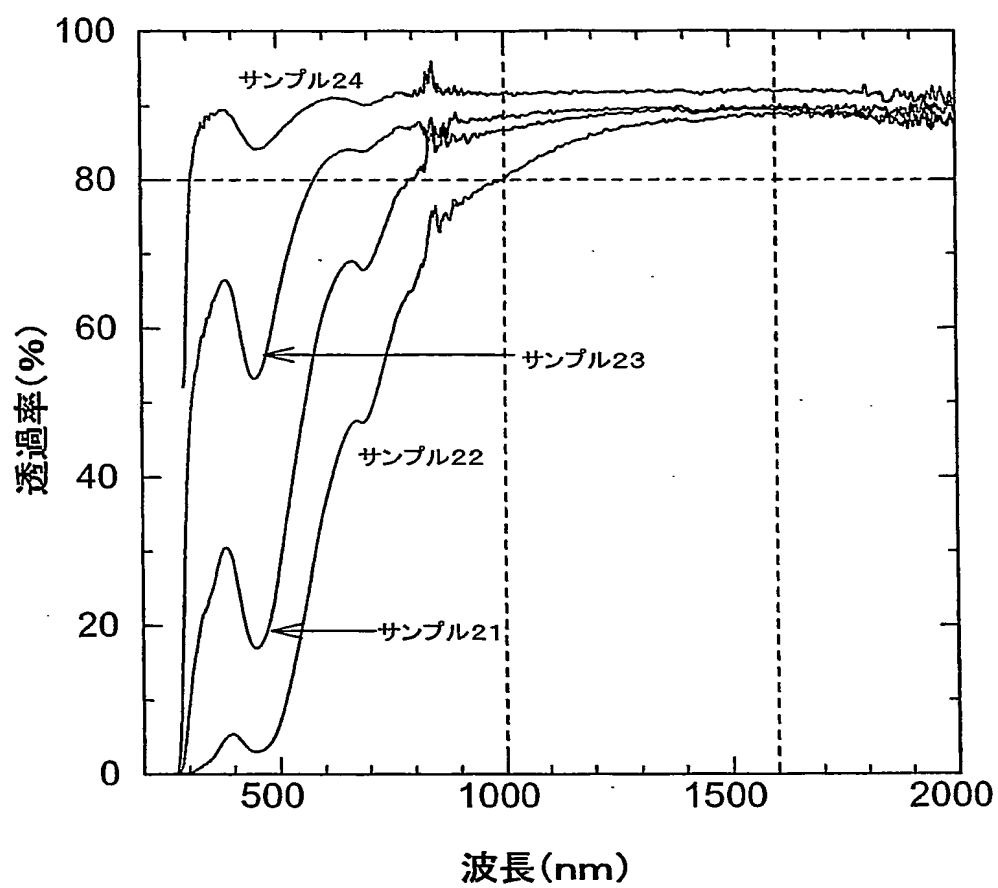


FIG.8



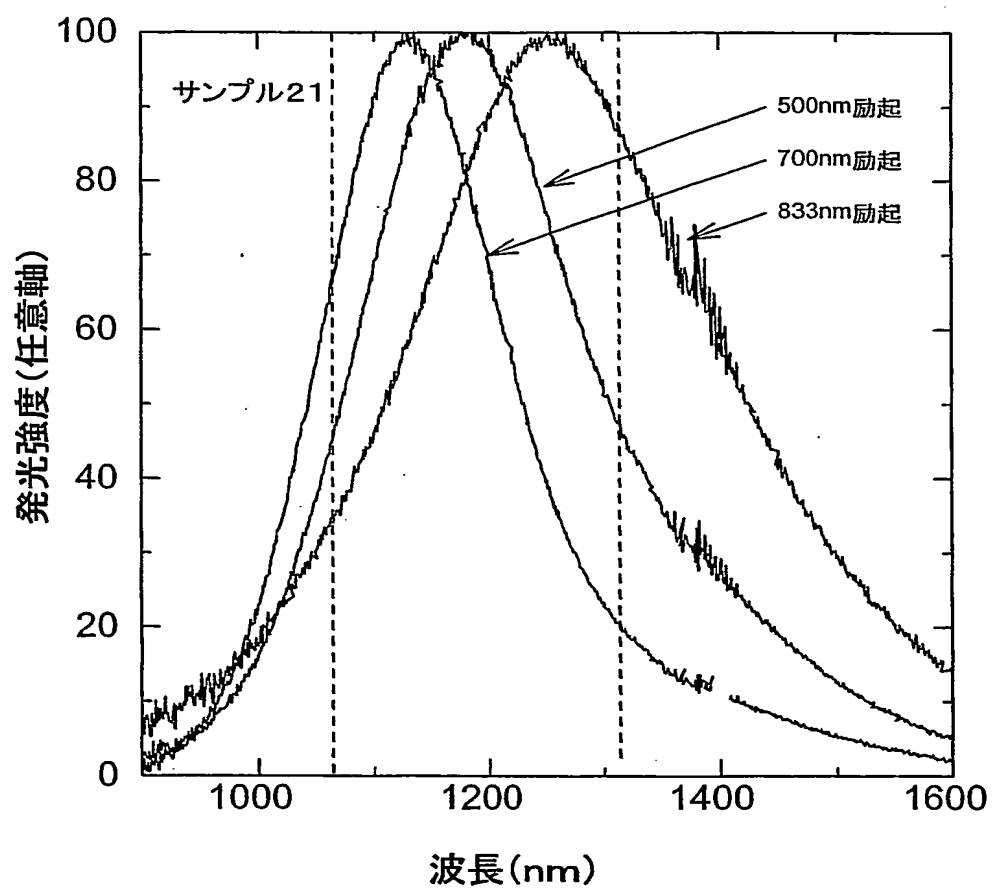


FIG.9

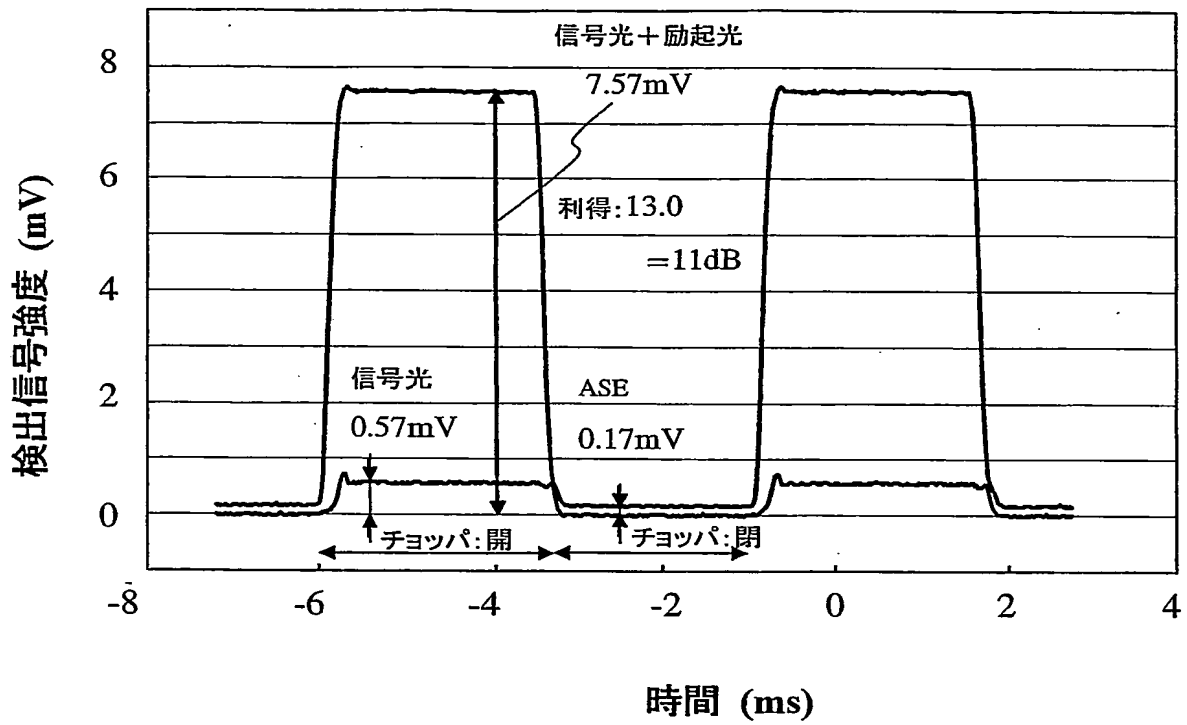


FIG.10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16651

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C4/12, C03C3/145, H01S3/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C1/00-14/00, H01S3/17, G02B6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-252397 A (Japan Science and Technology Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims (Family: none)	1-18, 21 19, 20
Y A	US 5977556 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.),  Claims; column 3, lines 19 to 30 & JP 9-221336 A Claims; Par. No. [0008]	1-18, 21 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 March, 2004 (19.03.04)

Date of mailing of the international search report  
06 April, 2004 (06.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16651

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-234423 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	1-18, 21 19, 20
P, A	JP 2003-283028 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), Full text (Family: none)	1-21
E, A	JP 2004-20994 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text (Family: none)	1-21

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C 4/12, C03C 3/145, H01S 3/17

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C 1/00-14/00, H01S 3/17, G02B 6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-252397 A (科学技術振興事業団) 2002.09.06, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-18, 21
A		19, 20
Y	US 5977556 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION), 特許請求の範囲, 第3欄第19行~第30行 & JP 9-221336 A 特許請求の範囲, 【0008】段落	1-18, 21
A		19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.03.2004

国際調査報告の発送日

06.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 村守 宏文

4T 3234

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き) . 関連すると認められる文献 .

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-234423 A (日本電信電話株式会社) 1995. 09.05, 特許請求の範囲, 【0027】段落 (ファミリーなし)	1-18, 21
A		19, 20
PA	J P 2003-283028 A (日本板硝子株式会社) 200 3.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-21
EA	J P 2004-20994 A (日本板硝子株式会社) 200 4.01.22, 全文 (ファミリーなし)	1-21